

⑨ Int. Cl. ⑩ 日本分類  
C 01 g 15 F 2  
C 22 b ⑪ 10 H 1

日本国特許庁

⑫ 特許出願公告

昭47-2424 ✓

## ⑬ 特 許 公 報

⑭ 公告 昭和47年(1972)1月22日

発明の数 2

(全4頁)

© USP 3,667,906 Filed 1970.5.11  
Patented 1972.6.6

1

2

## ⑮ 二酸化マンガンの製造方法

⑯ 特 願 昭44-36995  
⑰ 出 願 昭44(1969)5月15日  
⑱ 発 明 者 佐々木清也  
山形市鉄砲町2の18の7  
⑲ 出 願 人 株式会社鉄興社  
東京都中央区京橋3の4の8  
代 理 人 弁理士 浅野豊司

## 図面の簡単な説明

図は電解浴中のカリウム含有量と電解二酸化マンガン中のカリウム含有量との関係を示す。

## 発明の詳細な説明

本発明はカリウムを含有している酸化マンガンの 15  
鉱からカリウム含有量の少ない電解法による二酸化  
化マンガンの(以下電解二酸化マンガンという)、  
又は合成法による二酸化マンガン(以下合成二酸化  
化マンガンという)を製造する方法に関するもの  
である。

カリウムを含有する二酸化マンガンを使用して  
得られた電池、又はこれを原料として得られるフ  
ェライトは性能が不良であることはよく知られて  
いる。

マンガンの源には種々のマンガンの鉱石およびマン 25  
グスラグなどがあるが、軟マンガンの鉱、硬マン  
ガンの鉱、褐マンガンの鉱、水マンガンの鉱などの酸化  
マンガンの鉱が地殻に広く分布し、その産出量も多く、  
マンガンの含有量も高く、かつ安価であるので  
酸化マンガンの鉱を原料としてカリウム含有量の少 30  
ない電解二酸化マンガン又は合成二酸化マンガ  
ンを製造することが出来れば工業上非常に有利であ  
る。

しかし、酸化マンガンの鉱は一般にクリプトメー  
レン(化学組成は $\text{KMn}_2\text{O}_8$ とされている)を伴 35  
うため、カリウム含有量が高く、通常0.5~2.5%  
のカリウムを含有している。酸化マンガンの鉱はま  
れにカリウム含有量の低いものもあるが、その産

出量は酸化マンガンの鉱全体の産出量に比較すれば  
ほんの一部にすぎない。

以上の理由により、電解二酸化マンガンおよび  
合成二酸化マンガンのマンガンの源には従来カリウ  
ム含有量の極めて少ない炭酸マンガンの鉱又はケイ  
酸マンガンの鉱が用いられてきた。しかしこの種の  
マンガンの鉱は埋蔵量が少ないため入手が困難であ  
る。

本発明者は産出量の多い前述した酸化マンガ  
10 ンの鉱をカリウム含有量の少ない二酸化マンガ  
ンの原料とする目的をもつて、電解二酸化マン  
ガンを製造するさい電解浴中のカリウム濃度と得  
られる電解二酸化マンガンの鉱中のカリウム含有量  
を求めた結果、第1図に示すように両者の関係はほ  
15 ぼ正比例すること、および2価のマンガンのイオン  
を過硫酸塩、過硫酸塩、次亜硫酸塩又は空気な  
どの酸化剤で酸化して得られる合成二酸化マン  
ガンを製造するさい、製品中に含まれるカリウムの  
20 量は前記マンガンのイオン水溶液中のカリウム含有  
量に左右されるという知見を得た。さらに本発明  
者は酸化マンガンの鉱を還元ばい焼したのち熱水で  
抽出することによつて、鉱石中からカリウムを除  
去することができることを見出して本発明をする  
にいたつた。

すなわち本発明は酸化マンガンの鉱を還元ばい焼  
して、酸化マンガンの鉱中のマンガンを $\text{MnO}$ とし、  
得られた還元ばい焼生成物を熱水で処理してカリ  
ウム分を該熱水で抽出除去し、得られた脱カリウ  
ム鉱石中のマンガンの分を酸で抽出し、ついで抽出  
30 液を精製したのち該抽出液中のマンガンのイオン  
を電解酸化又は酸化剤で酸化することを特徴とする  
カリウム分の少ない二酸化マンガンの製造方法を  
提供するものである。

上記工程中カリウム分を熱水で抽出するさい抽  
出液のpHはカリウム分が抽出液に溶解するに  
したがつて上昇するが、このさい酸を添加するな  
どの方法によつて抽出液のpHの上昇を抑制すれば、  
比較的低温度の熱水を抽出液として用いても効率

3

よくカリウム分を抽出することができる。

酸化マンガン鉱を還元ばい焼するには酸化マンガン鉱を微粉砕して、これに重油、炭材などの還元材を加え、得られる混合物をロータリーキルンなどの加熱爐で加熱することにより行なわれる。還元材の添加量は鉱石の種類によつて異なるが、酸化マンガン鉱中の希酸に不溶な $MnO_2$ および一部不溶な $Mn_2O_3$ をほぼ $MnO$ にまで還元するに必要な量、好ましくは得られる還元ばい焼生成物中にこれを希酸で抽出するさい、抽出液中の2価の鉄イオンが酸化されて3価の鉄イオンに転化するに必要な $MnO_2$ を残留させる量である。還元温度は鉱石の種類により異なるが $400 \sim 1200^\circ C$ の範囲であることが好ましい。

還元ばい焼生成物からカリウム分を抽出するには該生成物に熱水を加えて、かくはん、振とうなどの適当な手段で充分に両者を混合し、濾過などの適当な手段によつて固相と液相を分離させる。使用する熱水の量は格別限定されないが、還元ばい焼生成物に対して1~3倍量使用すれば充分である。該熱水の温度は高めれば高いほど抽出効率がよくなるが、一般的には $100^\circ C$ 以上が好ましい。熱水で抽出を行なうさい酸などを加えて抽出液のpHを8.5以上好ましくは11.5以下に保つことによつてさらに効率よくカリウム分を抽出することができる。

熱水処理によつてカリウム分を抽出した脱カリウム鉱石は希酸と混じてそのマンガン分を希酸に溶解させ、カリウム分の極めて少ないマンガン塩溶液を得ることができる。また前記還元ばい焼生成物を熱水処理したのち水で洗浄し、固相と洗液の一部との混合スラリーに濃い酸を加えて同様にカリウム分の極めて少ないマンガン塩溶液を得ることもできる。

得られたマンガン塩溶液から慣用法にしたがつて除鉄し、必要に応じて銅、ニッケル、コバルト、ヒ素、アンチモンなどの重金属を除去したのち、これを原料として電解酸化又は酸化剤による酸化を行ない、電解三酸化マンガン又は合成三酸化マンガンを製造する。

本発明によれば、マンガンの損失なく鉱石中のカリウム分を除去することができるので、カリウムを含有する二酸化マンガン鉱から経済的にカリウム分の少ない電解三酸化マンガン又は合成三酸化マンガンを製造することとなる。

4

以下本発明を実施例について説明する。

#### 実施例 1

K: 1.0%,  $MnO_2$ : 38.0%,  $MnO$ : 14.2%,  $SiO_2$ : 20.7%,  $Fe_2O_3$ : 4.75%,  $Al_2O_3$ : 1.13%, S: 0.029%, P: 0.18%を含有する酸化マンガン鉱を40メッシュ以下に粉砕し、重油を還元剤として鉱石1kg当り35mlを配合し、内径300mm、長さ約3mの内熱式ロータリーキルン中でばい焼し、マンガンを $MnO$ とした。キルンの焼成温度は $800^\circ C$ 、キルン内ガス組成は $CO$ : 3~5%,  $O_2$ : 0.2%以下、残りは $CO_2$ および $N_2$ であつた。ばい焼時間40分て K: 1.2%,  $MnO_2$ : 1.5%,  $MnO$ : 53.0%の還元ばい焼生成物が得られた。  $CO_2$  97.7%

この還元ばい焼生成物1.5kgと水3kgとを5ℓのかくはん機付き炭素鋼製オートクレープに装入して加熱し、熱水温度 $185^\circ C$ で1時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出終了後濾別し、温水中で洗浄しK: 0.25%の脱カリウム鉱石を得た。濾液のpHは約1.3であつた。この脱カリウム鉱石に1.2%  $H_2SO_4$ 約1.0ℓを加えて加熱し、 $60^\circ C$ に保つてマンガン分を浸出し、ついで過酸化水素水を加えて少量溶出した2価の鉄イオンを酸化して3価とし、石灰乳で中和し、濾別して Mn: 6%, K: 0.02%の硫酸マンガン溶液約9ℓを得た。  $K/Mn = 3.333$  ppm この硫酸マンガン溶液を補給液として下記の条件で電解酸化を行ない、K: 0.04%の電解三酸化マンガンを得た。  $10.6$  88.6%

#### 電 解 条 件

電 極	グラフアイト
電 解 温 度	$90^\circ C$
電 流 密 度	1.0 A/dm <sup>2</sup>
電 解 液 組 成	Mn 2% $H_2SO_4$ 6%

#### 実施例 2

実施例1のK: 1.2%の還元ばい焼生成物2kgと水2kgとを5ℓのかくはん機付き炭素鋼製オートクレープに装入して加熱し、熱水温度 $185^\circ C$ で1時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出中希硫酸を少量ずつオートクレープ中に圧入し、抽出液のpHを約1.0.5に保つた。抽出終了後濾別し温水中で洗浄してK: 0.13%の脱カリウ

5

P. K. 92.6

6

ム鉱石を得た。ついで実施例1と同様に処理して Mn : 6%, K : 0.013% の硫酸マンガン溶液を得た。

この溶液に過硫酸アンモニウム溶液を加えて2 5 価のマンガンを酸化し、K : 0.03% の合成二酸化マンガンを得た。

#### 実施例 3

実施例2に記載した Mn : 6%, K : 0.013% の硫酸マンガン溶液を10% NaOH 溶液中に滴加しながらエアーレーションを行ない、2 10 価のマンガンを3 価のマンガンの水酸化物まで酸化した。

濾別して得た3 価の水酸化マンガンを50%硫酸で処理して不均一化反応を行なわせ、K : 0.08% の合成二酸化マンガンを得た。

#### 実施例 4

実施例1の K : 1.2% の還元ばい焼生成物 1.5% と水 3kg とを容量 5ℓ のかくはん機付き炭素鋼製オートクレーブに装入して加熱し、熱水温度 135℃ で3時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出中希硫酸を少量ずつオートクレーブ中に圧入して抽出液の pH を約 9 に保つた。抽出終了後濾別し温水で洗浄して K : 0.25% の脱カリウム鉱石を得た。

#### 実施例 5

実施例1の K : 1.2% の還元ばい焼生成物 1.5kg 25 と水 3kg とを 5ℓ のかくはん機付き常圧がま中に装入して加熱し、熱水温度 100℃ で6時間カリウム分の抽出を行なつた。抽出中希硫酸を少量ずつがま中に添加し抽出液の pH を約 9 に保つた。抽出終了後濾別し温水で洗浄して K : 0.43% の

脱カリウム鉱石を得た。

#### 比較例

実施例1の K : 1.2% の還元生成物を11%硫酸で浸出し Mn : 6%, K : 0.15% の硫酸マンガン溶液を得た。この溶液を補給液として実施例1と同様の電解条件で電解酸化を行ない K : 0.3% の電解二酸化マンガンを得た。

またこの硫酸マンガン溶液から実施例2と同様にして酸化を行ない、K : 0.4% の合成二酸化マンガンを得た。さらにこの硫酸マンガン溶液から実施例3と同様にして酸化を行ない K : 0.9% の合成二酸化マンガンを得た。

#### 特許請求の範囲

1 酸化マンガンを還元ばい焼して酸化マンガ 15 ン鉱石中のマンガンを MnO とし、得られた還元ばい焼生成物から熱水でカリウム分を抽出除去し、得られた脱カリウム鉱石に酸を加えてマンガンを溶解し、ついで得られた溶液を精製したのち該溶液を電解酸化または酸化剤で酸化することを特徴とするカリウム分の少ない二酸化マンガンの製造方法。

2 酸化マンガンを還元ばい焼して酸化マンガ 20 ン鉱石中のマンガンを MnO とし、得られた還元ばい焼生成物から熱水でカリウム分を抽出除去し、そのさい抽出液の pH を 8.5 以上 11.5 以下に制御し、得られた脱カリウム鉱石に酸を加えてマンガンを溶解し、ついで得られた溶液を精製したのち該溶液を電解酸化または酸化剤で酸化することを特徴とするカリウム分の少ない二酸化マンガンの製造方法。

